

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

Doc. 1-1 on ss 3 from WPIL using MAX

©Derwent Information

# Super absorbent biodegradable material - comprises reaction prod. of chitosan with e.g. sulphonic or carboxylic acid

Patent Number : **EP-627225**

International patents classification : A61L-015/00 B01J-020/24 B01J-020/30 C08B-037/02 C08B-037/08 A61F-013/00 A61F-013/15 A61L-015/28 A61L-015/60 C07C-017/00 C07H-001/00

## • Abstract :

EP-627225 A Super-absorbent material comprises prod. obt'd. by reacting chitosan with acid. Prod. can be crosslinked by means of a crosslinking agent. The material pref. contains 1-30, esp. 2-10 mmol acid/g chitosan. When it is cross-linked, the amt. of cross-linking agent present is suitably 0.0001-10 mol/g chitosan.

USE - Material is used as disposable nappies, sanitary towel, dish-cloth, in wallpaper pastes, as a drying agent, as a moisture-retainer in agricultural, pharmaceutical and cosmetic prods. or as an electrolyte thickener in dry batteries.

ADVANTAGE - Material has a high absorption velocity and capacity, and it is cheaper than the prods. known from EP 168390 and EP 1884489. It is also fully biodegradable. (Dwg.0/0)

US5496933 A A method of preparing a chitosan super-absorbent comprising: reacting pulverized chitosan suspended as a powder in an organic solvent with an acid, wherein water is present in an amount of 1-80%, based on the amount of chitosan, and wherein the water content is present in a maximum amount of about 10% by weight based on the weight of the organic solvent; and isolating the solid super-absorbent chitosan-acid reaction product. (Dwg.0/0)

US5496933 A A method of preparing a chitosan super-absorbent comprising: reacting pulverized chitosan suspended as a powder in an organic solvent with an acid, wherein water is present in an amount of 1-80%, based on the amount of chitosan, and wherein the water content is present in a maximum amount of about 10% by weight based on the weight of the organic solvent; and isolating the solid super-absorbent chitosan-acid reaction product. (Dwg.0/0)

## • Publication data :

Patent Family : EP-627225 A2 19941207 DW1995-02 A61L-015/00 Ger 9p \* AP: 1994EP-0105114 19940331 DSR: AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LI LU MC NL PT SE DE4318094 A1 19941208 DW1995-03 B01J-020/30 8p AP: 1993DE-4318094 19930601 CA2124665 A 19941202 DW1995-09 C08B-037/08 AP: 1994CA-2124665 19940530 JP07096181 A 19950411 DW1995-23 B01J-020/24 7p AP: 1994JP-0118642 19940531 EP-627225 A3 19950208 DW1995-40 A61L-015/00 US5496933 A 19960305 DW1996-15 C08B-037/08 6p AP: 1994US-0243791 19940517 TW-290552 A 19961111 DW1997-11 C08B-037/02 AP: 1994TW-0101965 19940308 EP-627225 B1 20000913 DW2000-46 A61L-015/00 Ger AP: 1994EP-0105114 19940331 DSR: AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LI LU MC NL PT SE DE59409517 G 20001019 DW2000-54 A61L-015/00 FD: Based on EP-627225 AP: 1994DE-5009517 19940331; 1994EP-0105114 19940331 CA2124665 C 20001017 DW2000-58 C08B-037/08 Eng AP: 1994CA-2124665 19940530 ES2152271 T3 20010201 DW2001-12 A61L-015/00 FD: Based on EP-627225 AP: 1994EP-0105114 19940331 Priority n° : 1993DE-4318094 19930601 Covered countries : 21 Publications count : 11 Cited patents : EP-212688 (Cat. A); EP-424672 (Cat. A); JP62064803 (Cat. A); WO9010426 (Cat. A); No-SR.Pub; 1.Jnl.Ref

## • Patentee & Inventor(s) :

Patent assignee : (CHEM) HUELS AG (CHFS) STOCKHAUSEN GMBH & CO KG (CHFS) CHEM FAB STOCKHAUSEN GMBH Inventor(s) : KELKENBERG H

## • Accession codes :

Accession N° : 1995-007898 [02]  
Sec. Acc. n° CPI : C1995-002870  
Sec. Acc. n° non-CPI : N1995-006589

## • Derwent codes :

Manual code : CPI: A09-A08 A10-E07 A10-E09 B04-C02E3 B14-R01 C04-C02E3 C14-R01 C14-T02 D09-C02 D09-C03 D09-C06 F04-C01 F05-A06B G03-B01 G03-B02 L03-E01C EPI: X16-A01A X16-J02 Derwent Classes : A11 A96 B07 C07 D22 F07 G03 L03 P32 P34 X16

## • Update codes :

Basic update code : 1995-02  
Equiv. update code : 1995-03; 1995-09; 1995-23; 1995-40; 1996-15; 1997-11; 2000-46; 2000-54; 2000-58; 2001-12



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 627 225 A2**

12

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 94105114.6

51 Int. Cl.: **A61L 15/00, B01J 20/24**

22 Anmeldetag: 31.03.94

30 Priorität: 01.06.93 DE 4318094

71 Anmelder: **HÜLS AKTIENGESELLSCHAFT**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
07.12.94 Patentblatt 94/49

**D-45764 Marl (DE)**

64 Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LI LU MC  
NL PT SE**

72 Erfinder: **Kelkenberg, Helke, Dr.  
August-Schmidt-Strasse 18  
D-45966 Gladbeck (DE)**

54 **Superabsorbentien und ein Verfahren zu ihrer Herstellung.**

57 Die Erfindung betrifft Superabsorbentien aus mit Säure umgesetztem Chitosan. Die Produkte, die vernetzt sein können, zeigen eine gute und schnelle Flüssigkeitsaufnahme und sind biologisch abbaubar. Sie sind beispielsweise als superabsorbierende Agentien in Hygieneartikeln geeignet.

**EP 0 627 225 A2**

Die Erfindung betrifft neue Superabsorbentien, ein Verfahren zu ihrer Herstellung sowie ihre Anwendung im Hygienebereich.

Superabsorbentien, stark wasserabsorbierende und wasserquellbare Polymere, finden vielfältige Verwendung im Sanitär- und Hygienesektor, in Tapetenkleistern, als Trocknungsmittel, als Feuchthaltemittel in der Landwirtschaft oder als Elektrolytverdicker in Trockenbatterien.

Bekannte Absorptionsmittel für diese Verwendungszwecke bestehen aus synthetischen Polymeren oder aus Stärke- oder Cellulose-Pfropfpolymeren, deren Hydrophilie auf einem hohen Anteil an Carboxylgruppen beruht. Bei den vollsynthetischen Polymeren handelt es sich zumeist um schwach vernetzte Polymere, wie teilvernetzte Polyacrylsäuresalze oder teilvernetzte Polymaleinsäurederivate. Sie zeigen die vergleichsweise beste Saugwirkung, werden jedoch biologisch nicht abgebaut.

Geeignete Pfropfpolymerisate sind derivatisierte, meist mit wasserlöslichen Vinylmonomeren gepfropfte Polysaccharide, wie Carboxymethylcellulose, hydrolysierte Stärke-Acrylnitril-Pfropfpolymeren oder Acrylsäure-Stärke-Pfropfpolymeren. Sie zeigen im Vergleich zu den vollsynthetischen Polymeren ein deutlich geringeres Absorptionsvermögen für Wasser oder wässrige Flüssigkeiten. Vorteilhaft ist jedoch der anteilmäßige biologische Abbau dieser natürlichen Quellmittel. Die Herstellung solcher Pfropfpolymeren ist jedoch sehr aufwendig, und die Menge des Biopolymeren im Endprodukt ist durch die hohe Viskosität des Reaktionsmediums, wie dies z. B. bei einer Monomerlösung mit gelöster Stärke der Fall ist, stark begrenzt. Diesbezüglich sei hier nur auf EP-A-0 168 390 und EP-A-0 188 489 verwiesen.

Aus DE-A-35 05 920 ist bekannt, daß schwach vernetzte Polymerisate oder Mischpolymerisate, deren Hydrophilie auf einem hohen Anteil an kationischen Gruppen beruht, gegenüber den bekannten anionischen Absorptionsmitteln zu bevorzugen sind. Insbesondere gegenüber Salzlösungen sind diese weniger empfindlich und zeigen ein deutlich besseres Absorptionsvermögen.

Geeignete kationische Absorptionsmittel sind u. a. Mischpolymerisate auf Basis von radikalisch polymerisierbaren quaternären Ammoniumverbindungen und Acrylamid. Diese vollsynthetischen kationischen Polymerisate sind wie die vollsynthetischen anionischen Polymerisate biologisch nicht abbaubar.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, biologisch abbaubare kationische Absorptionsmittel auf Basis natürlicher Biopolymerer bereitzustellen.

Die Aufgabe wird überraschend durch mit einer Säure umgesetztes Chitosan gelöst. Die Produkte, Chitosan-Salze, weisen eine hohe Sauggeschwindigkeit und Absorptionskapazität auf.

Die Produkte enthalten pro Gramm Chitosan vorzugsweise 1 bis 30, im besonderen 2 bis 10 mmol Säure.

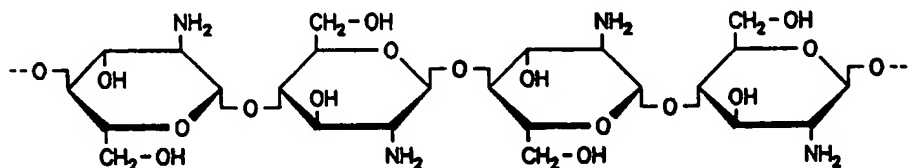
Vorzugsweise sind die Chitosan-Salze mit Hilfe eines Vernetzungsmittels vernetzt. Sie enthalten dann im allgemeinen 0,0001 bis 10 mmol Vernetzungsmittel pro Gramm Chitosan.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung der Superabsorbentien auf Chitosan-Basis. Danach erhält man die Chitosan-Salze, indem man pulverförmiges Chitosan in einem organischen Lösemittel mit einer Säure umsetzt. Bei der Reaktion werden vorzugsweise die obengenannten Säuremengen angewandt.

Die Produkte können während der Reaktion mit der Säure oder danach mit einem Vernetzungsmittel vernetzt werden. Dabei wendet man bevorzugt 0,0001 bis 10 mmol Vernetzungsmittel pro Gramm Chitosan an.

Nach Mahlung ist das Chitosan pulverförmig bei Korngrößen  $\leq 1$  mm. Das eingesetzte Pulver besitzt im allgemeinen jedoch weniger als 10 Gewichtsprozent Teilchen mit Korngrößen  $< 1$   $\mu$ m.

Chitosan stellt chemisch ein aminogruppenhaltiges Polysaccharid mit einer der Cellulose analogen linearen Struktur dar.



## Struktur des Chitosans (Ausschnitt)

Chitosan hat in den letzten Jahren als nachwachsender Rohstoff hauptsächlich in Japan und den USA an wirtschaftlicher Bedeutung gewonnen. Es wird durch Deacetylierung von Chitin, einem Abfallprodukt aus der Krabbenfischerei produziert. Chitin ist nach der Cellulose das zweithäufigste Polysaccharid der Erde. Das marktgängige Chitosan enthält noch ca. 20 % acetylierte Aminogruppen, hat ein Molgewicht von 300 000 bis 500 000 und ist in den meisten organischen Lösemitteln und in Wasser unlöslich. Dagegen ist das Chitosan in verdünnten Säuren löslich. Aufgrund der hohen Molmasse des Chitosans sind diese Lösungen sehr hochviskos, so daß Reaktionen nur in sehr hoher Verdünnung durchgeführt werden können. Das Aufarbeiten solcher Lösungen stellt technisch ein großes Problem dar.

Es war daher überraschend, daß sich Chitosan in heterogener Phase als Pulver in einem organischen Lösemittel suspendiert mit Säuren zur Reaktion bringen läßt. Der Habitus des Pulvers bleibt dabei erhalten. Das Produkt kann als Feststoff gehandhabt werden.

Als organisches Lösemittel sind Alkohole, wie beispielsweise Methanol, Ethanol, Propanol oder Isopropanol, Butanol, Pentanol, Cyclohexanol u. a., geeignet. Daneben lassen sich aber auch Ketone, wie beispielsweise Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon oder Diisobutylketon, verwenden. Auch Ester, wie beispielsweise Methylacetat oder Ethylacetat, können eingesetzt werden. Am besten eignen sich Lösemittel, in denen die zur Reaktion zu bringende Säure löslich ist. Außerdem sind solche Lösemittel zu bevorzugen, die geringe Mengen Wasser zu lösen vermögen.

Bevorzugte Lösemittel sind Methanol, Ethanol, Aceton oder Butanol. Es können auch Lösemittelgemische angewandt werden.

Das marktgängige Chitosan sollte möglichst in gemahlenem Zustand mit einer Korngröße von  $\leq 500 \mu\text{m}$  eingesetzt werden. Doch auch das technisch unbehandelte Chitosan ist entsprechend reaktiv. Das Verhältnis Chitosan zu Lösemittel ist variabel und richtet sich nach dem verwendeten Reaktionsgefäß. Die Suspension sollte jedoch nicht zu verdünnt sein, um einen möglichst vollständigen Umsatz der Säure zu gewährleisten.

Das Gewichtsverhältnis von Lösemittel zu Chitosan liegt meist im Bereich von 1 : 1 bis 100 : 1, vorzugsweise bei 5 : 1 bis 20 : 1. Bei einem Verhältnis von 1 : 1 läßt sich das Gemisch bereits im Knetor bzw. in einem Extruder mit einer Säure zur Reaktion bringen. In einem üblichen Rührreaktor arbeitet man bevorzugt mit einem Mischungsverhältnis von 10 : 1.

Die Reaktion wird vorzugsweise in Gegenwart geringer Gehalt an Wasser vorgenommen. Die Wassermenge beträgt dann meist 1 bis 200 %, vorzugsweise 1 bis 80 %, bezogen auf das eingesetzte Chitosan. Das Wasser quillt das in der organischen Phase suspendierte Chitosan etwas an.

Die Umsetzung mit der Säure wird meist im Temperaturbereich von 15 bis 150 °C vorgenommen. Temperaturen von 40 bis 90 °C werden dabei bevorzugt. Während bei Zimmertemperatur mitunter bis zu 30 Stunden benötigt werden, läßt sich die Reaktion im bevorzugten Temperaturbereich oder bei der Siedetemperatur des Lösemittels im allgemeinen in 1 bis 8 Stunden durchführen.

Sowohl anorganische als auch organische Säuren lassen sich in der Suspension mit Chitosan zur Reaktion bringen. Dabei werden starke Säuren vorzugsweise eingesetzt. Geeignet sind beispielsweise Mineralsäuren, Sulfonsäuren, Carbonsäuren mit 1 bis 4 Carboxylgruppen oder Hydroxycarbonsäuren. Man kann auch Säuremischungen anwenden. Abhängig von der Säure werden Reaktionsprodukte mit sehr unterschiedlichen Eigenschaften erhalten. Mit Salzsäure wird beispielsweise ein Produkt erhalten, das als Pulver in Wasser kalt löslich ist und als Lösung eine erstaunlich geringe Viskosität aufweist.

Die Schwefelsäure- und Phosphorsäure-Produkte stellen dagegen wasserunlösliche Produkte dar, die sich möglicherweise über eine Salzvernetzung erklären lassen.

Ameisensäure liefert ein Reaktionsprodukt, das trübe in Wasser löslich ist und eine hohe Viskosität zeigt.

Ein überraschendes Ergebnis zeigen die Hydroxysäuren, wie beispielsweise Milchsäure und Glykolsäure. Mit ihnen bilden die Chitosan-Salze in Wasser glasklare Gele.

Vorzugsweise werden für die Superabsorbentien organische Säuren und dabei im besonderen Hydroxysäuren verwendet.

Die Quellbarkeit der Chitosan-Salze läßt sich durch Nachvernetzung weiter verbessern. Als Vernetzungsmittel kommen alle polyfunktionellen Substanzen infrage, die mit Amino- oder OH-Gruppen zu reagieren vermögen, wobei die Zahl der funktionellen Gruppen bevorzugt zwei sein sollte.

Beispiele für Vernetzungsmittel sind im Sinne der Erfindung Dicarbonsäuren, Dianhydride, Dicarbonsäurechloride, Diepoxide oder Dialdehyde. Die Vernetzungsmittel werden vorzugsweise so ausgewählt, daß sich die gebildeten Vernetzungsstellen biologisch oder hydrolytisch leicht wieder öffnen lassen, um den gewünschten Bioabbau sicherzustellen.

Da es sich bei den Chitosan-Salzen um sehr lange Polymerketten handelt, ist nur eine sehr geringe Menge an Vernetzkomponente erforderlich, um eine optimale Vernetzung zu erreichen. Bei zu starker Vernetzung wird die Quelfähigkeit negativ beeinflusst und geht deutlich zurück. Die Menge an zugesetztem Vernetzungsmittel ist abhängig von seiner Art. Bei den Dicarbonsäuren, Dianhydriden und den Säurechloriden muß eine vergleichsweise große Menge an Vernetzungsmittel von 0,01 bis 10 mmol/g Chitosan eingesetzt werden, da diese Vernetzungsmittel teilweise mit dem vorzugsweise in kleinen Mengen vorliegenden Wasser oder mit den Alkoholen, wenn diese als Lösemittel verwendet waren, abreagieren können. Diepoxide und Dialdehyde dagegen reagieren bevorzugt mit den Aminogruppen des Chitosan-Salzes, so daß diese beispielsweise nur in Mengen von  $10^{-4}$  bis  $10^{-2}$  mmol/g Chitosan angewandt werden.

Im Falle der Dialdehyde als Vernetzungsmittel werden mit den Aminogruppen des Chitosan-Salzes als Vernetzerstellen Aldimin-Bindungen ausgebildet, die im Abwasser oder sonst in der Umwelt leicht wieder hydrolytisch durch Wasser aufgespalten werden und deshalb biologisch gut abgebaut werden. Die Epoxid-vernetzten Produkte zeigen im Vergleich zu den Dialdehyd-vernetzten Produkten einen leicht verzögerten biologischen Abbau.

Durch die Nachvernetzung wird beispielsweise das Wasserabsorptionsvermögen der Chitosan-Milchsäure und Chitosan-Glyoxylsäure deutlich erhöht.

Die erfindungsgemäßen biologisch abbaubaren Produkte zeigen insbesondere gegenüber synthetischem Urin ein gutes Aufnahmevermögen. Sie eignen sich deshalb in besonderem Maße zur Einarbeitung in umweltfreundliche zellstoffhaltige, saugfähige Hygieneartikel, wie Wegwerfwindeln, Damenbinden, Wischtüchern und Krankenunterlagen. Sie können außerdem in Tapetenkleistern, als Trocknungsmittel sowie als Wasserspeicher oder Feuchthaltemittel in der Landwirtschaft und in kosmetischen und pharmazeutischen Produkten verwendet werden.

Die Erfindung soll durch folgende Beispiele verdeutlicht werden.

Zur Charakterisierung des Flüssigkeitsabsorptionsvermögens sowie der biologischen Abbaubarkeit werden folgende Bestimmungsmethoden herangezogen:

#### Saugwert

Ca. 0,5 g Produkt werden auf eine Glasfritte (Typ G3, Durchmesser 50 mm) gestreut, die mit einer mit vollentsalztem Wasser oder synthetischen Urin gefüllten Bürette verbunden und auf das Niveau der Glasfritte nivelliert ist. Die absorbierte Flüssigkeitsmenge wird nach 0,5 und 10 Minuten an der Bürette gemessen.

35

$$\text{Saugwert} = \frac{\text{absorbierte Flüssigkeitsmenge}}{\text{Einwaage}} \quad (\text{ml/g})$$

Der Anfangswert nach 0,5 Minuten ist ein Maß für die Sauggeschwindigkeit. Der Endwert nach 10 Minuten ist ein Maß für die Absorptionskapazität.

Zusammensetzung des synthetischen Urins:

970,77 g VE-Wasser  
8,77 g Natriumchlorid  
0,93 g Magnesiumsulfat mit 6 Kristallwasser  
19,40 g Harnstoff

#### Biologischer Abbau

Der biologische Abbau wird im sogenannten modifizierten Sturm-Test nach OECD-Norm (301 B adopted: 12.05.81) untersucht.

In ein 5-l-Gefäß werden 2,5 l Nährlösung gefüllt und mit 30 ml Klärschlamm (Überstand) eine kommunalen Kläranlage versetzt. Diese Mischung wird 24 Stunden mit CO<sub>2</sub>-freier Luft begast. Anschließend werden drei Absorptionsgefäße mit jeweils 100 ml 0,025 M NaOH hinter das 5-l-Gefäß in Reihe geschaltet. Nach Zugabe von 60 ml einer wäßrigen 0,1%igen Lösung der zu testenden Substanz wird der Kolben mit 413 ml VE-Wasser auf 3 l aufgefüllt (als Kontrollsubstanz dient Natriumbenzoat).

## Nährsalz-Gehalt:

- 22,50 mg/l  $\text{MgSO}_4 \times 7 \text{ H}_2\text{O}$   
 40,00 mg/l  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$   
 5 27,50 mg/l  $\text{CaCl}_2$  (wasserfrei)  
 1,00 mg/l  $\text{FeCl}_3 \times 6 \text{ H}_2\text{O}$   
 17,00 mg/l  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ; 43,5 mg/l  $\text{K}_2\text{HPO}_4$   
 66,80 mg/l  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \times 7 \text{ H}_2\text{O}$   
 3,40 mg/l  $\text{NH}_4\text{Cl}$

- 10 Das Gefäß wird mit 50 bis 100 ml/min  $\text{CO}_2$ -freier Luft begast, wobei das durch den biologischen Abbau entstehende  $\text{CO}_2$  in den Absorptionsgefäßen als  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  zurückgehalten wird. Das verbleibende NaOH wird innerhalb der ersten 10 Tage jeden zweiten Tag, anschließend jeden fünften Tag mit 0,05 M HCl potentiometrisch titriert. Am Schluß der Messung wird 1 ml konzentrierte Salzsäure zur Freisetzung des anorganischen Carbonats zugesetzt. Als Bezugsgröße dient der Gehalt der Testsubstanz an organisch  
 15 gebundenem Kohlenstoff.

$\text{CO}_2$ -Produktion = [ml HCl (Blindwert) - ml HCl (Test)]  $\times$  1,10 (mg  $\text{CO}_2$ )

20 
$$\% \text{ Bioabbau} = \frac{\text{mg } \text{CO}_2 \text{ prod.}}{60 \text{ mg } \times \text{CO}_2\text{-Gehalt (theor.)}} \times 100$$

- 25 In den Beispielen 1 bis 7 wird das Verfahren zur Herstellung von Chitosan-Salzen näher erläutert.

Beispiel 1

## Chitosan-HCl-Salz

- 30 103 g methanolische Salzsäure (entspr. 80 mmol HCl) und 10 g Wasser werden in einem Rührkolben kalt vorgelegt und mit 10 g gemahlenem Chitosanpulver ( $< 500 \mu\text{m}$ ) unter starkem Rühren versetzt. Danach wird bis zum Rückfluß erhitzt. Nach 4 Stunden Reaktionszeit ist die Säureaufnahme beendet. Nach dem Abkühlen wird zentrifugiert, der Rückstand zweimal mit Methanol gewaschen und bis zur Gewichtskonstanz  
 35 getrocknet.  
 Auswaage: 11,7 g  
 Das Pulver ist in kaltem Wasser löslich.  
 Eine 1%ige Lösung zeigt keine veränderte Viskosität gegenüber Wasser.

40 Beispiel 2

## Chitosan-Ameisensäure-Salz

- Analog Beispiel 1 werden 10 g Chitosanpulver mit 80 mmol Ameisensäure umgesetzt.  
 45 Auswaage: 10,5 g  
 Das Pulver ist in kaltem Wasser trübe löslich.  
 Eine 1%ige Lösung zeigt eine erhöhte Viskosität.

Beispiel 3

- 50 Chitosan-Glykolsäure-Salz

- Analog Beispiel 1 werden 10 g technisches Chitosan ungemahlen mit 80 mmol Glykolsäure umgesetzt.  
 Auswaage: 13,6 g  
 55 Das Pulver ist in kaltem Wasser klar löslich.  
 Eine 1%ige Lösung ist hochviskos und kaum noch fließfähig.

Beispiel 4

Chitosan-3-Hydroxybuttersäure-Salz

- 5 Analog Beispiel 1 werden 10 g gemahlenes Chitosanpulver mit 80 mmol 3-Hydroxybuttersäure umgesetzt.

Auswaage: 10,7 g

Das Produkt quillt in kaltem Wasser leicht an, ist jedoch unlöslich.

10 Beispiel 5

Chitosan-Milchsäure-Salz

Analog Beispiel 1 werden 10 g gemahlenes Chitosanpulver mit 80 mmol Milchsäure umgesetzt.

- 15 Auswaage: 13,6 g

Das Produkt quillt stark in kaltem Wasser.

Eine 1%ige Lösung bildet ein klares, fast stehendes Gel.

Beispiel 6

20

Chitosan-Milchsäure-Salz

100 g Ethanol, 7,4 g Wasser und 9,8 g Milchsäure werden vorgelegt und unter Rühren mit 10 g gemahlenem Chitosanpulver versetzt. Danach wird 3 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird filtriert und der Filterrückstand mit Ethanol gewaschen und getrocknet.

25

Auswaage: 13,1 g

Das Produkt quillt stark in kaltem Wasser.

Eine 1%ige Lösung stellt ein klares bewegliches Gel dar.

30 Beispiel 7

Chitosan-Milchsäure-Salz

Die Herstellung erfolgt analog Beispiel 6 unter Einsatz von Aceton anstelle von Ethanol als Lösemittel.

35

Auswaage: 13,5 g

Das Produkt quillt stark in kaltem Wasser.

Eine 1%ige Lösung stellt ein klares bewegliches Gel dar.

Beispiele 8 bis 21

40

Die Beispiele 8 bis 21 beschreiben mit Glutaraldehyd vernetzte Chitosan-Milchsäure-Salze.

Die Vernetzungsreaktion wird in verschiedenen Lösemitteln nach folgender Methode durchgeführt:

100 g Lösemittel und 10 g Wasser werden vorgelegt und unter Rührung mit 13 g Chitosan-Milchsäure-Salz (Beispiel 5) versetzt. Nach 10 Minuten Quellzeit werden langsam unter starker Rührung 3 ml einer 5mmolaren Lösung von Glutaraldehyd im Lösemittel (= 0,015 mmol) hinzugegeben. Danach wird 1 Stunde auf 58 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird filtriert, der Filterkuchen mit wenig Lösemittel gewaschen und bei 50 °C im Vakuum getrocknet.

45

In der folgenden Tabelle sind die Saugwerte der in verschiedenen Lösemitteln hergestellten vernetzten Produkte zusammengefaßt.

50

55



Mit Glutardialdehyd vernetztes Produkt		Saugwert in vollentsalztem Wasser (ml/g)	
Bsp.	Lösemittel	0,5 Minuten	10 Minuten
8	Aceton	42,9	83,0
9	1-Butanol	38,2	84,0
10	Ethylmethylketon	15,2	21,7
11	Isopropanol	33,7	68,6
12	Cyclohexanol	24,4	48,8
13	2-Ethylhexan-1-ol	21,3	45,7
14	Methanol	12,5	54,2
15	Ethylacetat	14,3	19,4
16	Methylacetat	28,1	78,1

Die Beispiele 17 bis 21 beschreiben vernetzte Chitosan-Milchsäure-Salze, die in Aceton mit unterschiedlichen Mengen Glutardialdehyd als Vernetzungsmittel hergestellt werden.

Vernetztes Produkt		Saugwert in vollentsalztem Wasser (ml/g)	
Bsp.	Glutardialdehyd (mmol/g Prod.)	0,5 Minuten	10 Minuten
17	0,00	35,6	70,2
18	0,0008	42,9	80,4
19	0,00115	42,9	83,0
20	0,0023	37,2	76,6
21	0,0307	28,0	68,0

### Beispiele 22 bis 27

Die Beispiele 22 bis 27 beschreiben mit Sorbitoldiglycidylether vernetzte Chitosan-Milchsäure-Salze.

Die Vernetzungsreaktion wird in verschiedenen Lösemitteln nach folgender Methode durchgeführt:

100 g Lösemittel und 10 g Wasser werden vorgelegt und unter Rührung mit 13 g Chitosan-Milchsäure-Salz (Beispiel 5) versetzt. Nach 10 Minuten Quellzeit werden langsam unter starker Rührung 4 ml einer 5mmolaren Lösung von Glutardialdehyd im Lösemittel (= 0,02 mmol) hinzugegeben. Danach wird 1 Stunde auf 58 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird filtriert, der Filterkuchen mit wenig Lösemittel gewaschen und bei 50 °C im Vakuum getrocknet.

In der folgenden Tabelle sind die Saugwerte der in verschiedenen Lösemitteln hergestellten vernetzten Produkte zusammengefasst.

Mit Sorbitoldiglycidylether vernetztes Produkt		Saugwert in vollentsalztem Wasser (ml/g)	
Bsp.	Lösemittel	0,5 Minuten	10 Minuten
22	Aceton	38,9	87,7
23	1-Butanol	31,0	63,0
24	Ethylmethylketon	23,2	35,2
25	2-Ethylhexan-1-ol	30,2	59,4
26	Methanol	33,0	61,4
27	Methylacetat	27,6	56,9

Saugwerte in synthetischem Urin (ml/g)		
Bsp.	0,5 Minuten	10 Minuten
9	16,6	25,4
19	16,2	27,5
22	13,0	24,9

Biologischer Abbau (%)				
Tage	Natriumbenzoat	Bsp. 5	Bsp. 19	Bsp. 22
3	30,3	3,7	3,4	3,5
5	52,4	30,0	21,0	19,1
7	58,9	44,4	32,5	29,6
10	65,8	53,6	42,7	37,9
14	71,3	60,5	50,0	52,9
19	73,9	64,3	53,6	55,8
24	76,4	70,5	57,2	58,7
28	78,6	72,8	60,2	60,4
32	79,3	75,2	62,3	61,1

#### Patentansprüche

1. Superabsorbentien aus mit einer Säure umgesetztem Chitosan.
2. Superabsorbentien nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das mit einer Säure umgesetzte Chitosan mit einem Vernetzungsmittel vernetzt ist.
3. Superabsorbentien nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Säuremenge 1 bis 30 mmol/g Chitosan beträgt.
4. Superabsorbentien nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge an Vernetzungsmittel bei 0,0001 bis 10 mmol/g Chitosan liegt.

5. Verfahren zur Herstellung von Superabsorbentien nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß man pulverförmiges Chitosan in einem organischen Lösemittel mit einer Säure umsetzt.
- 5 6. Verfahren nach Anspruch 5,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß das Gewichtsverhältnis von Lösemittel zu Chitosan bei 1 : 1 bis 100 : 1, vorzugsweise bei 5 : 1 bis  
20 : 1 liegt.
- 10 7. Verfahren nach Anspruch 5,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß die Säuremenge 1 bis 30, vorzugsweise 2 bis 10 mmol/g Chitosan beträgt.
8. Verfahren zur Herstellung von Superabsorbentien nach Anspruch 2,  
dadurch gekennzeichnet,  
15 daß man pulverförmiges Chitosan in einem organischen Lösemittel mit einer Säure umsetzt und  
gleichzeitig oder danach mit einem Vernetzungsmittel vernetzt.
9. Verfahren nach Anspruch 8,  
dadurch gekennzeichnet,  
20 daß die Menge an Vernetzungsmittel 0,001 bis 10 mmol/g Chitosan beträgt.
10. Verwendung der Superabsorbentien von Anspruch 1 in Hygieneartikeln.

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 627 225 A3**

12

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 94105114.6

51 Int. Cl.<sup>8</sup>: **A61L 15/00, B01J 20/24**

22 Anmeldetag: 31.03.94

30 Priorität: 01.06.93 DE 4318094

71 Anmelder: **HÜLS AKTIENGESELLSCHAFT**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
07.12.94 Patentblatt 94/49

D-45764 Marl (DE)

64 Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LI LU MC  
NL PT SE

72 Erfinder: **Kelkenberg, Helke, Dr.**  
**August-Schmidt-Strasse 18**  
**D-45966 Gladbeck (DE)**

66 Veröffentlichungstag des später veröffentlichten  
Recherchenberichts: 08.02.95 Patentblatt 95/06

54 Superabsorbentien und ein Verfahren zu ihrer Herstellung.

57 Die Erfindung betrifft Superabsorbentien aus mit Säure umgesetztem Chitosan. Die Produkte, die vernetzt sein können, zeigen eine gute und schnelle Flüssigkeitsaufnahme und sind biologisch abbaubar. Sie sind beispielsweise als superabsorbierende Agentien in Hygieneartikeln geeignet.

EP 0 627 225 A3



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 94 10 5114

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. CL.5)
X	WO-A-90 10426 (MICRO VESICULAR SYSTEMS) * Ansprüche *	1	A61L15/00 B01J20/24
A	--- DATABASE WPI Week 8717, Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 87-120043 & JP-A-62 064 803 (NICHIDEN KAGAKU) * Zusammenfassung *		
A	--- EP-A-0 424 672 (KURITA)		
A	--- EP-A-0 212 688 (CONSIGLIO NAZIONALE DELLE RICERCHE)		
	-----		
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. CL.5)
			A61L B01J
Recherchenamt		Prüfer	
DEN HAAG		Meertens, J	
Abschließendes Datum der Recherche		9. Dezember 1994	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument A : Mitglied der gleichen Patentfamilie, überwachendes Dokument	

EPF FORM 1502 (12.12.1990)